I. Kondensationen

von

o-Oxymethylbenzaldehyd

mit

Acetophenon, Aceton, o-, m-, p- Nitroacetophenon.

II. Reduktionsversuche

mit

o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Robert Garnier

aus

(Homburg v. d. Höhe)

Friedrichsdorf, Taunus.

Karlsruhe.

Druck von Ferd. Thiergarten.

1898.

I. Kondensationen

von

o-Oxymethylbenzaldehyd

mit

Acetophenon, Aceton, o-, m-, p- Nitroacetophenon.

II. Reduktionsversuche

mit

o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Robert Garnier

aus

(Homburg v. d. Höhe)

Friedrichsdorf, Taunus.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Karlsruhe.

Druck von Ferd. Thiergarten.

1898.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der *Grossh. Technischen Hochschule zu Karlsruhe* auf Veranlassung des Herrn Geheimrat Professor Dr. *C. Engler* ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, diesem, meinem hochverehrten Lehrer, sowie seinem Assistenten Herrn Dr. *R. Camps* für das meinen Studien geschenkte Interesse, sowie für die freundliche Unterstützung während der Ausführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Auch des Herrn Professor Dr. *Dieckhoff* möchte ich für das meinen Studien gewidmete Interesse in Dankbarkeit gedenken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0151

Theoretischer Teil.

Die Kondensationen gehören mit zu den wichtigsten, vielseitiger Modifikationen fähigen, synthetischen Methoden. Sie kommen derart zu stande, dass zwischen mehreren Molekeln von Verbindungen einzelne Elemente, wie Wasserstoff und Sauerstoff oder Halogenatome und Wasserstoff unter Bildung von Wasser bezw. Halogenwasserstoffsäuren, austreten. Zwischen den rückständigen Resten wird hierdurch eine dichtere Atomverkettung bewerkstelligt.

Kondensationen unter Wasseraustritt teilt Baeyer[1]) in innere und äussere ein, je nachdem der Vorgang im Inneren einer Molekel oder zwischen mehreren Molekeln stattfindet.

In vielen Fällen lässt sich dabei die Entstehung eines Zwischenprodukts annehmen. Dieses ist aber gewöhnlich wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nicht fassbar, und unter Austritt einer Molekel Wasser erhält man meistens sogleich das beständigere Endprodukt.

In den Pflanzen sollen nach Baeyer[1]) auch solche Kondensationsreaktionen verlaufen und die Bildung der pflanzlichen Erzeugnisse, wie z. B. die des Zuckers, vieler Alkaloide und mancher Riechstoffe, veranlassen.

Zum Hervorbringen der Kondensation ist gewöhnlich ein Kondensationsmittel nötig, welches in den meisten Fällen der Klasse der wasserentziehenden Mittel angehört. Einige hierzu häufig verwandte Stoffe sind:

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. III, 63.

Chlorzink, gasförmige Salzsäure, konzentrierte oder verdünnte Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid u. a. m..

Die Art der Wirkung dieser Kondensationsmittel ist leicht einzusehen. In neuerer Zeit wurden aber zu demselben Zwecke Verbindungen benutzt, deren Wirkungsweise bei dem Vorgange noch nicht aufgeklärt ist. Es sind dies vor allem die von Schmidt[1]) eingeführte Natronlauge, die von Hantzsch[2]) angewandten aliphatischen Amine und das Piperidin.

Die Komponenten bei den einzelnen Kondensationen können sehr verschieden sein, wie z. B. Ketone, Aldehyde, Säureester u. s. w.. Auch kann die Umsetzung zwischen zwei oder mehr Molekeln desselben Körpers oder zwischen den Molekeln verschiedener Körper stattfinden. In Bezug auf das resultierende Produkt enthält dieses entweder ebensoviele Kohlenstoffatome bei einer inneren oder mehr bei einer äusseren Kondensation.

Anfangs waren die Kondensationsversuche auf mehrere Molekeln desselben Stoffes beschränkt. Kane[3]) erhielt aus Aceton durch Einwirkung von Salzsäuregas oder konzentrierter Schwefelsäure das Mesityloxyd neben Mesitylen; in derselben Weise erhielt später Wurtz[4]) aus Acetaldehyd das Aldol und daraus durch Erwärmen den Crotonaldehyd. — Baeyer[5]) und Fittig[6]) stellten hieran anschliessend Untersuchungen über das Mesityloxyd und Mesitylen an; dabei erhielten sie durch weitere Kondensation des Mesityloxyds mit Aceton das Phoron. Fittig[7]) stellte durch Oxydation des Mesitylens eine

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XIII; 2342, XIV, 574, 1459.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 215; 1.
[3]) Pogg. Ann. 44; 473.
[4]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XIV, 2069. Jahresber. 1873; 473.
[5]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 140; 297.
[6]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 140; 306.
[7]) ibid. wie [5]).

dreibasische Säure dar und charakterisierte dasselbe als Trimethylbenzol. Aus diesem Verhalten des Mesitylens zog Baeyer[1]) den Schluss, dass bei derartigen Kondensationen die Reaktion in der Weise verläuft, dass eine Methylgruppe zwei Atome Wasserstoff abspaltet und diese beiden Wasserstoffatome mit dem Keton- oder Aldehydsauerstoffatome austreten. Kekulé[2]), welcher die Kondensationsverhältnisse des Acetaldehyds und Acetons näher untersuchte, erkannte den Ketoncharakter des Mesityloxyds und Phorons und den Aldehydcharakter des Aldols, deshalb stimmte er der Annahme Baeyers vollkommen zu. Claisen[3]) stellte einige Untersuchungen zur Erklärung dieser Beobachtungen mit den Kondensationsprodukten des Acetons an, deren Ergebnis eine weitere Bestätigung der Baeyerschen Annahme war.

Während dieser Untersuchungen veröffentlichte Perkin[4]) eine wichtige Reaktion zur Darstellung des Cumarins und seiner Homologen auf künstlichem Wege aus Salicylaldehyd, essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid. Durch diese Reaktion sind wir in stand gesetzt, die ungesättigten Säuren darzustellen; sie ist aber auch dazu geeignet, einiges Licht in den Verlauf der Kondensationsreaktionen zu werfen. Perkin machte sich falsche Vorstellungen über den Verlauf der Reaktion. Den Beweis für die jetzt allgemein anerkannte Ansicht ihres Verlaufs erbrachte Fittig[5]) durch eine Reihe von Versuchen entsprechender Art. Das Resultat derselben fasste der Forscher[6]) in der Regel zusammen, dass bei Kondensationen von Aldehyden mit Fettsäuren allgemein zuerst eine Addition der Komponenten unter

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 140; 306.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 162; 77.
[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 180; 1.
[4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 147; 229.
[5]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 216; 108—115.
[6]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 227; 48.

Bildung von Oxysäuren stattfindet, und diese dann unter Wasserabspaltung in ungesättigte Säuren übergehen. Nach dieser Regel kann man annehmen, dass überhaupt bei Kondensationen, auch bei denen, in welchen zwei Molekeln Aldehyd oder Keton oder ein Keton und ein Aldehyd als Komponenten fungieren, sich zunächst gesättigte Additionsprodukte bilden. Letztere gehen in den meisten Fällen leicht unter Wasserabspaltung und dichterer Kohlenstoffbindung in beständigere, ungesättigte Verbindungen über. Die Bildung des Crotonaldehyds aus dem zuvor auftretenden Aldol ist ein schönes Beispiel einer solchen Kondensation.

$$CH_3\,CHO + CH_3\,CHO = CH_3\,CH(OH) - CH_2\,CHO$$
$$CH_3\,CH\,OH - CH_2\,CHO - H_2O = CH_3\,CH = CH\,CHO.$$

Diesen Untersuchungen folgten bald eine ganze Reihe von Kondensationsreaktionen mit den verschiedenartigsten Komponenten und von verschiedenen Forschern ausgeführt.

Als Claisen und Claparède[1]) ein Gemisch von Benzaldehyd und Aceton mit gasförmiger Salzsäure behandelten, erhielten sie ein Dibenzalaceton, indem zwei Molekel Benzaldehyd unter Austritt zweier Molekel Wasser in eine Molekel Aceton eingetreten waren, im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5\,CHO \\ C_6H_5\,CHO \end{matrix} + \begin{matrix} H_2\,CH \\ \\ H_2\,CH \end{matrix} > CO = \begin{matrix} C_6H_5\,CH = CH \\ \\ C_6H_5\,CH = CH \end{matrix} > CO + 2\,H_2O\,.$$

Beim Verwenden von Mesityloxyd an Stelle von Aceton trat nur eine Molekel Benzaldehyd in Reaktion:

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XIV, 2468.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C - CH\,CO\,CH_3 + OHC\,C_6H_5$$
$$= H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C - CH\,CO\,CH = CH\,C_6H_5 .$$

Bei Versuchen derselben Art mit Phoron trat aber überhaupt keine Kondensation ein. Diese Beobachtungen fassten beide Forscher in dem Satze zusammen, dass nur diejenigen Methylgruppen bei solchen Kondensationen in Reaktion treten können, die direkt an die Carbonylgruppe gebunden sind. Hierauf gestützt, schrieben sie dem Phoron[1]) eine andere Formel zu, als Kekulé[2]) sie bei seinen Untersuchungen aufgestellt hatte:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH\text{-}CO\text{-}CH = C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} .$$

Gleichzeitig mit den Versuchen von Claisen und Claparède erschienen die Arbeiten von Schmidt[3]), welcher die erwähnten Kondensationen unter Verwendung 10% Natronlauge bewerkstelligte. Er bemerkte, dass mit diesem Reagens die Kondensation leicht und glatt in gewünschter Weise verläuft, und dass in manchen Fällen, z. B. beim Furfurol, Kondensationen eingeleitet werden, die mit Chlorzink und gasförmiger Salzsäure nicht zu stande kommen. Schmidt erhielt Gemische von Monobenzalaceton und Dibenzalaceton, die Claisen[4]) als solche erkannte und von einander trennte

Beim Kondensieren eines Gemisches von Aceton und Benzaldehyd unter Einwirkung 10% Natron-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 180; 1.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 162, 77, Zeitschr. f. Chemie 1867, 214.
[3]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XIII, 2342, XIV, 574, 1459.
[4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 218; 216.

lauge fanden Claisen und Ponder[1]), dass es auch auf die Lösungsflüssigkeit der Komponenten ankommt. In wässeriger Lösung erhielten sie ein Monobenzalaceton, während in alkoholischer das auch mit Salzsäuregas erhaltene Dibenzalaceton entstand. In alkoholischer Lösung liess sich auch das fertig gebildete Monobenzalaceton durch Zusatz von noch einer Molekel Aldehyd und 20 g 10 % Lauge in das Dibenzalaceton verwandeln:

$$C_6H_5CHO + H_2CHCOCH_3 = C_6H_5CH - CHCOCH_3 + H_2O$$

$$C_6H_5CH=CHCOCH_3 + OHCC_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5CH-CH \\ C_6H_5CH=CH \end{matrix} > CO + H_2O.$$

Baeyer und Drewsen[2]) dehnten die Untersuchungen Claisens und Ponders auch auf nitrierte Benzaldehyde aus. Sie versuchten zunächst den o-nitrierten Benzaldehyd mit Aceton unter Einwirkung von Salzsäuregas zu kondensieren; dabei kam die Reaktion nicht zu stande. Als sie aber dem Gemische von Aceton und o-Nitrobenzaldehyd in verdünnter Acetonlösung unter Kühlung 1 % Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion zusetzten, erhielten sie ein Produkt, welches ohne Wasseraustritt aus den Komponenten entstanden war. Die Bildung des Körpers entsprach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CHO\end{matrix} + HCH_2COCH_3 = C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\CHOH-CH_2COCH_3\end{matrix}.$$

Der Körper, o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon, war leicht veränderlich. Mit konzentriertem Alkali setzte

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 223; 137.

[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XV; 2856.

er sich zu Indigblau um; durch wasserentziehende Mittel entstand sehr leicht unter Wasserabspaltung das ungesättigte Produkt.

Da bisher bei den Kondensationen von Aldehyden mit Ketonen direkt nur die ungesättigten Verbindungen erhalten worden waren, nahm Baeyer[1]) an, dass die Nitrogruppe einen konservierenden Einfluss auf die Existenz aldolartiger Produkte ausübe, und dass dieselben, obgleich sie sich bei allen Kondensationen intermediär bildeten, nur beim Vorhandensein einer Nitrogruppe fassbar seien.

Dieser Annahme zufolge wurde in den letzten Jahren im hiesigen Laboratorium der Frage näher getreten, wie weit der schützende Einfluss der Nitrogruppe auf aldolartige Körper sich erstrecke? Engler und Dorant[2]) fanden, dass die Annahme Baeyers nur dann gültig ist, wenn sich die Nitrogruppe an demselben Kerne befindet, der auch die Aldehydgruppe trägt.

Beim Ausführen der Kondensationen von o-Oxymethylbenzaldehyd mit den drei nitrierten Acetophenonen war es meine Aufgabe, auch die Verhältnisse der Aldolbildung näher zu untersuchen. Ausser den Kondensationen mit 10% Lauge führte ich in den drei Fällen auch solche mit 1% Natronlauge nach der Vorschrift von Baeyer und Drewsen aus. Hierbei erwies sich die Annahme Englers, bezüglich der Stellung der Nitro- und Aldehydgruppe an zwei verschiedenen Benzolkernen, als zutreffend, indem auch mit der ganz verdünnten Natronlauge nur die entsprechenden, ungesättigten Produkte entstanden.

Die im Aldehydkerne enthaltene o-Oxymethylgruppe allein begünstigt die Stabilität der intermediär entstehenden Aldolprodukte auch nicht, wie die im

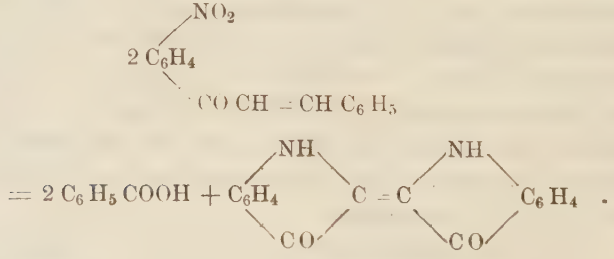
[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XV, 2856.
[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. IIXXX, 2498.

experimentellen Teile beschriebene Kondensation von o-Oxymethylbenzaldehyd mit Acetophenon unter Einwirkung 1% Natronlauge zeigen soll.

Durch vorsichtige Destillation eines Gemisches von o-Nitroacetophenon mit Zinkstaub und Natronkalk erhielten Engler und Emmerling[1]) kleine Mengen Indigo.

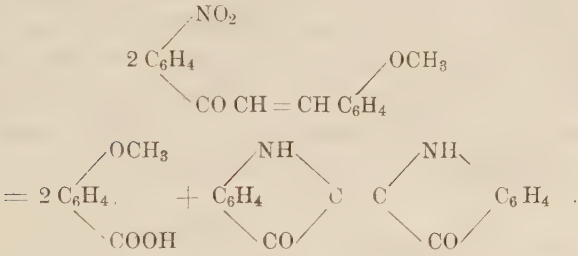
Gevekoht[2]) erhielt später beim Bromieren eines reinen, nach eigener Methode[3]) dargestellten o-Nitroacetophenons in der Seitenkette und durch Reduzieren des bromierten Produkts mit Schwefelammonium das Indigblau.

Engler und Dorant[4]) gelangten in neuester Zeit zu einer Synthese von Indigblau, indem sie eine ätherische Lösung des mit 10% Natronlauge gewonnenen Kondensationsprodukts von o-Nitroacetophenon und Benzaldehyd der freien Verdunstung überliessen. Es hinterblieben zunächst feine Nadeln von Benzylidenorthonitroacetophenon, welche sich der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt grünlich, grünblau und schwarzbraun färbten und den bekannten kupferroten Reflex des Indigblau zeigten. Folgende Gleichung soll die vermutlichen Ansichten über diese Indigobildung veranschaulichen:



1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. III, 885.
2) Ann d. Chem. u. Pharm. 221; 330.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. 221; 323.
4) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. IIXXX, 2497.

Der Prozess lässt sich nach Engler[1]) auf eine intramolekulare Oxydation zurückführen. Auf Kosten des Sauerstoffs der Nitrogruppe wird der Benzylidenrest zu Benzoesäure oxydiert und infolge der Beweglichkeit des Wasserstoffatoms der Methingruppe, welches an den Stickstoff wandert, treten zwei Halbmolekeln Indigo zur bekannten Indigoformel zusammen. Nach diesen Beobachtungen lag die Vermutung nahe, dass sich aus dem o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenon, welches ich beim Kondensieren von o-Oxymethylbenzaldehyd und o-Nitroacetophenon mit 10% Natronlauge erhalten hatte, in gleicher Weise, also im Sinne folgender Gleichung, Indigo bilden könne:



Um diese Annahme festzustellen, führte ich einen Versuch nach den Vorschriften von Engler und Dorant aus. Die Tendenz zur Bildung der o-Oxymethylbenzoesäure scheint jedoch nicht so gross zu sein, wie diejenige zur Bildung von Benzoesäure, denn während sich die kleinen Krystalle des Benzylidenorthonitroacetophenons bei Einwirkung des Sonnenlichts bald blau gefärbt hatten, erlitten die aus Äther erhaltenen Kryställchen des o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenons dadurch keine merkliche Veränderung. Als ich jedoch eine kleine Probe des Produkts in einem Überschusse von Chloroform auflöste und das Lösungsmittel ganz all-

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. IIXXX, 2497.

mählich verdunsten liess, hinterblieben sehr kleine Kryställchen, welche sich durch mässige Sonnenbestrahlung erst grünlich, dann allmählich dunkler und schliesslich blau färbten. Durch den kupferroten Reflex im auffallenden Lichte gab sich der durch die Sonnenstrahlen veränderte Körper als Indigo zu erkennen.

Während ich mit diesen Untersuchungen beschäftigt war, erschienen Arbeiten v. Kostaneckis[1]) und seiner Schüler über Kondensationsversuche verschiedener Aldehyde mit verschiedenen Ketonen unter Einwirkung konzentrierterer Natronlauge als die von Schmidt angewandte 10% Lauge. Durch diese Arbeiten wird gezeigt, dass die Reaktion nicht nur in der bis jetzt angegebenen Weise verläuft, sondern dass die starke Lauge eine Kondensation zwischen einer Molekel Aldehyd und zwei Molekeln Keton neben einer solchen zwischen zwei Molekeln Aldehyd und drei Molekeln Keton unter Bildung von 1,5 Diketonen bezw. 1,5,7 Triketonen, im Sinne folgender Gleichungen, bedingen kann:

$$R\,CHO + \begin{matrix} H\,CH_2\,CO\,R^1 \\ H\,CH_2\,CO\,R^1 \end{matrix} = RCH\begin{matrix} \nearrow CH_2\,CO\,R^1 \\ \searrow CH_2\,CO\,R^1 \end{matrix} + H_2O \quad .$$

$$\begin{matrix} R\,CHO \\ R\,CHO \end{matrix} + \begin{matrix} H\,CH_2\,CO\,R^1 \\ H_2\,CH\,CO\,R^1 \\ H\,CH_2\,CO\,R^1 \end{matrix} = \begin{matrix} R\,CH \\ \\ R\,CH \end{matrix}\begin{matrix} \nearrow CH_2\,CO\,R^1 \\ \\ \searrow CH_2\,CO\,R^1 \end{matrix}\!\!>CH\,CO\,R^1 + 2\,H_2O\,.$$

Sie wiesen ferner noch nach, dass sich die 1,5 Diketone auch durch Einwirkung 40% Lauge auf ein

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. IXXX, 240, 1488, 2245, 2248.

Gemisch einer Molekel fertig gebildeten Monoketons und noch einer Molekel des betreffenden reagierenden Ketons bilden lassen, wie folgende Gleichung zeigt:

$$R\,CH=CH\,CO\,R^1 + HCH_2\,CO\,R^1 = R\,CH\begin{matrix}\diagup\,CH_2\,CO\,R^1\\ \diagdown\,CH_2\,CO\,R^1\end{matrix}.$$

Ich versuchte nach diesen Angaben durch Einwirkung 30% Lauge auf ein Gemisch von o-Oxymethylbenzaldehyd und Acetophenon auch ein 1,5 o-Oxymethylbenzaldiacetophenon zu erhalten und bemerkte, dass beim Zugeben der Lauge bei gewöhnlicher Temperatur das einfache, auch mit 10% Lauge erhaltene Produkt entstand. Als ich aber die Mischung erhitzte, bildete sich ein Körper, welcher sich von dem o-Oxymethylbenzalacetophenon durch Farbe, Schmelzpunkt und Krystallform unterschied und durch die Analyse als das o-Oxymethylbenzaldiacetophenon erkannt wurde. Letzteres war im Gegensatze zum Monoacetophenon farblos, eine Beobachtung, die v. Kostanecki bei allen 1,5 Diketonen und 1,5,7 Triketonen gemacht hatte. v. Kostanecki führt die Färbung der Monoketone auf die in ihnen enthaltene Gruppe (-CH = CH-) zurück und schreibt deshalb dieser Gruppe chromophoren Charakter zu. Das Fehlen dieser Gruppe in den Di- und Triketonen ist nach ihm die Ursache ihrer Farblosigkeit. Das o-Oxymethylbenzaldiacetophenon erhielt ich auch nach der zweiten von v. Kostanecki gegebenen Vorschrift aus dem fertig gebildeten o-Oxymethylbenzalacetophenon und noch einer Molekel Acetophenon durch Einwirkung 30% Natronlauge und gleichzeitiges Erwärmen. Eine Abscheidung von Triketonen habe ich nicht beobachtet.

In analoger Weise, wie das o-Oxymethylbenzaldiacetophenon erhalten worden war, konnte man mit den nitrierten Acetophenonen die Bildung von o-Oxymethylbenzaldinitrodiacetophenonen erwarten. Trotz der verschiedensten Versuchsbedingungen entstanden aber immer nur die Mononitroketone, und mit Anwendung der starken Lauge ging eine schlechtere Ausbeute Hand in Hand. Da das Kondensieren mit den Nitroketonen nur in der Kälte vorgenommen werden durfte und das o-Oxymethylbenzaldiacetophenon nur durch Erhitzen entstanden war, so dürfte beim Herstellen der Diketone ausser der starken Lauge auch die Kondensationstemperatur von wesentlichem Einfluss sein.

Ein Versuch zur Herstellung eines Diketons mit zwei Molekel Aceton und einer Molekel o-Oxymethylbenzaldehyd führte zu keinem entscheidenden Resultate. Durch die 30% Natronlauge entstand in einer alkoholischen Lösung der Komponenten sowohl mit, als auch ohne Erhitzen ein Kondensationsprodukt, welches ausser dem erwarteten Diaceton noch etwas Dibenzalaceton zu enthalten schien, denn es zeigte keinen konstanten Schmelzpunkt, auch war es gegen die Regel v. Kostaneckis über die Farblosigkeit der Diketone gelb gefärbt. Eine Trennung des scheinbaren Gemisches gelang mir nicht, wie der Versuch im experimentellen Teile dieser Arbeit zeigen wird. Beim Verwenden einer wässerigen Lösung beider Komponenten schied sich nur das o-Oxymethylbenzalmonoaceton ab, während das Diaceton nicht entstand.

Reduktionsversuche durch Zinn und Essigssäure, sowie Zinn und Salzsäure, Versuche, die ich anstellte, um aus dem o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenon das entsprechende Amidoprodukt zu erhalten, kamen nicht in gewünschter Weise zu stande. Aus dem Reduktionsgemische liess sich jedoch ein Körper isolieren,

über dessen Konstitution wegen sehr geringer Ausbeute nicht volle Klarheit erhalten werden konnte.

Mit der im folgenden Teile beschriebenen Arbeit beabsichtigte ich zu untersuchen, inwieweit eine im Aldehydkerne enthaltene, in ortho Stellung befindliche Oxymethylgruppe von Einfluss auf die einzelnen Kondensationen mit Ketonen unter Einwirkung von Natronlauge sei.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Ausgangsprodukts.

Das Ausgangsprodukt für die folgenden Kondensationen, das o-Oxymethylbenzaldehyd, wurde nach den neueren Angaben von Voswinkel[1]), der das ältere Verfahren von Perkin[2]) wesentlich vereinfachte, dargestellt. Das Verfahren ist kurz folgendes:

Eine molekulare Menge der Kalium- oder Natriumverbindung des o-Oxybenzaldehyds wird in methylalkoholischer Lösung in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und dann mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl in Methylalkohol, welches ganz allmählich in kleinen Portionen zugegeben wird, versetzt. Nachdem alles Jodmethyl hinzugefügt ist, erhitzt man das Reaktionsgemisch noch einige Stunden auf dem Wasserbade. Hierauf wird das Flüssigkeitsgemisch mit Wasser versetzt und der Methylalkohol verjagt. Das sich ausscheidende, dicke Oel wird in Aether aufgenommen und zur Befreiung von anhaftendem, unverändertem o-Oxybenzaldehyd im Scheidetrichter mit einer verdünnten Lösung von Natronlauge gewaschen. Nach dem Ablassen der Natronlauge wird die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, dann mit Chlorcalcium getrocknet, abfiltriert und der Aether abdestilliert

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XIII, 2024.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 145; 302.

Das zurückbleibende, braune Oel wird hierauf bei gewöhnlichem Drucke fraktioniert. Anfangs gehen noch kleine Mengen Aether und o-Oxybenzaldehyd über, dann steigt das Thermometer plötzlich auf 236° und bleibt zwischen diesem Temperaturgrade und 238° konstant. Diese Fraktion enthält das gewünschte, reine Produkt, dessen Reinheit durch Festwerden einer Probe bei Eiskühlung erkannt werden kann.

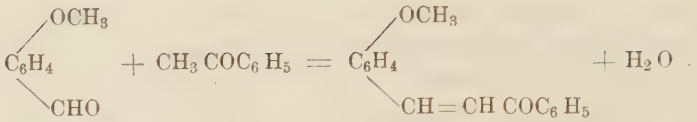
Zur Reinigung des o-Oxymethylbenzaldehyds von anhaftendem o-Oxybenzaldehyd kann auch nach einer anderen, von Voswinkel nicht erwähnten Methode verfahren werden, wonach sich das o-Oxybenzaldehyd leichter als durch blosses Schütteln mit Natronlauge entfernen lässt. Man destilliert das mit Natronlauge versetzte Reaktionsprodukt zu diesem Zwecke im Wasserdampfstrome; das o-Oxymethylbenzaldehyd geht hierbei über, während das o-Oxybenzaldehyd als Natriumverbindung im Kolben zurückbleibt. Das wässerige Destillat wird wie bei der vorhergehenden Methode weiter behandelt. — Das schliesslich erhaltene dicke Oel siedet wie oben zwischen 236°—238°, auch erstarrt eine Probe davon sobald sie in eine Kältemischung gebracht wird.

Die kleinen, weissen Krystalle des nach beiden Methoden erhaltenen Produkts schmelzen bei 35°.

Kondensation des o-Oxymethylbenzaldehyds mit Acetophenon unter Einwirkung 10 % Natronlauge.

Beim Zusammenbringen von o-Oxymethylbenzaldehyd mit Acetophenon in alkoholischer Lösung war unter Einwirkung 10% Natronlauge, analog den Synthesen von Schmidt[1]), eine Reaktion im Sinne folgender Gleichung zu erwarten:

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XIII, 2342. XIV, 574, 1459.



Um diesen Vorgang zu erreichen, wurde folgender Versuch ausgeführt: Molekulare Mengen Aldehydaether (3 g) und Acetophenon (2,5 g) wurden in 50 ccm Alkohol aufgenommen und unter tüchtigem Schütteln mit 10% Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich beim Zugeben der Lauge tief braun und schied nach längerem Stehen, besonders in der Kälte, kleine, hellgelbe Nadeln ab. Die Krystallmasse wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert, woraus sie sich in Form gelber Nadeln abschied, deren Schmelzpunkt bei 58° lag.

Analyse: 0,2160 g Substanz gaben 0,6392 g Kohlensäure und 0,1185 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
80,67% C	80,73% C
5,88% H	6,09% H

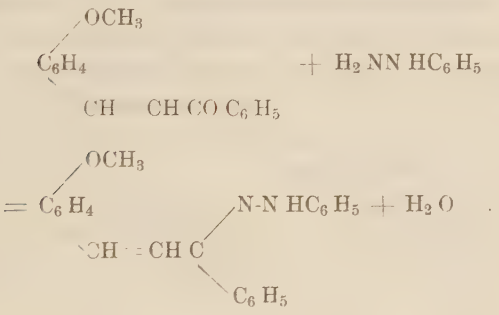
In den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, war der Körper leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löste er sich mit roter Farbe, welche auf Zusatz von Wasser wieder verschwand.

Nachdem durch die Analyse die empirische Zusammensetzung dieses Produkts als mit der des erwarteten Ketons übereinstimmend erkannt worden war, handelte es sich darum seine Struktur genauer zu erforschen. Als Keton musste es durch Zugabe von Phenylhydrazin das entsprechende Phenylhydrazon bilden, und bei Zugabe der berechneten Menge Brom musste beim Zutreffen der angenommenen Struktur das entsprechende Dibromadditionsprodukt entstehen.

Phenylhydrazon des o-Oxymethylbenzalacetophenons.

2,8 g des Kondensationsprodukts wurden in der gerade ausreichenden Menge gewöhnlichen Alkohols (etwa 10 ccm) in der Wärme gelöst, zu der Lösung kamen dann 2,4 g Phenylhydrazin in wenig Alkohol. Die Mischung beider Lösungen wurde etwa eine Viertelstunde im Wasserbade erhitzt und längere Zeit stehen gelassen. Es entstand, besonders nach Zufügen einiger Tropfen Wasser, eine gelbe, harzige Masse, welche aus wenig heissem Alkohol umkrystallisiert wurde. Bei längerem Stehen der Krystallisationsflüssigkeit schieden sich schöne, hellgelbe Nadeln daraus ab, deren Schmelzpunkt bei 129° lag.

Der Vorgang bei der Bildung des Phenylhydrazons entspricht folgender Gleichung:



Analyse: 0,1290 g Substanz gaben 9,4 ccm Stickstoff bei 15° und 761 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
8,53% N	8,54% N

In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln war das Produkt leicht löslich. Während diese Lösungen allgemein nur mehr oder weniger gelb gefärbt waren,

fluorescierte die Ligroinlösung violett. Die Schwefelsäurelösung war grün und wurde auf Zusatz von Wasser vorübergehend rot, um dann zu verschwinden.

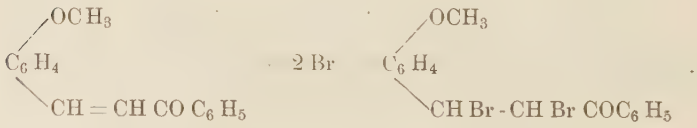
Dibromadditionspropukt des o-Oxymethylbenzalacetophenons.

Eine kalt gesättigte Lösung von 3 g Kondensationsprodukt in wenig Eisessig und 2 g Brom, die ebenfalls in wenig Eisessig aufgenommen waren, wurden zusammengegeben. Nach etwa zwölfstündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser gegossen und tüchtig durchgeschüttelt, dabei entstanden weisse Flocken. Die flockige Masse wurde abgesaugt und aus Chloroform, dem etwas Äther zugesetzt war, unter gelindem Erwärmen umkrystallisiert. Beim langsamen Verdunsten der Krystallisationsflüssigkeit entstanden kleine, weisse Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 130° lag.

Eine Brombestimmung ergab aus 0,2142 g Substanz 0,2013 g Silberbromid.

Berechnet:	Gefunden:
40,20% Br	39,97% Br

Der Vorgang bei der Bildung des Dibromids ist folgender:

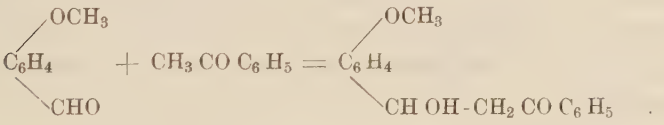


In Wasser war das Dibromid unlöslich, während es sich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Alkohol, worin es nur unter teil-

weiser Zersetzung löslich war, leicht löste. Konzentrierte Schwefelsäure löste den Körper unter Rotfärbung, auf Zusatz von Wasser verschwand diese Färbung sogleich.

Kondensation von o-Oxymethylbenzaldehyd mit Acetophenon unter Einwirkung 1% Natronlauge.

Nachdem erkannt worden war, dass beim Kondensieren einer alkoholischen Lösung von o- Oxymethylbenzaldehyd mit Acetophenon unter Einwirkung 10% Lauge das ungesättigte o-Oxymethylbenzalacetophenon entsteht, wurde ein Kondensationsversuch beider Komponenten mit 1% Natronlauge ausgeführt. Durch diesen Versuch sollte festgestellt werden, ob auch eine, im Aldehydkerne enthaltene, Oxymethylgruppe einen konservierenden Einfluss auf die Beständigkeit entstehender Aldolprodukte ausüben könne, wie die Nitrogruppe nach den Versuchen von Baeyer und Drewsen[1]), entsprechend folgender Gleichung:



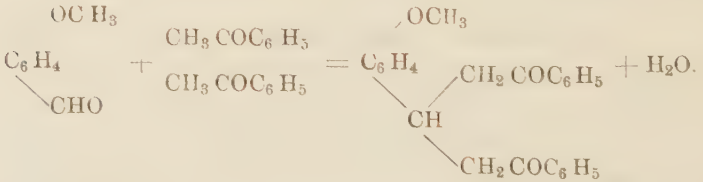
Zur Gewinnung dieses Körpers wurden molekulare Mengen o- Oxymethylbenzaldehyd und Acetophenon in verdünnter, alkoholischer Lösung zusammengebracht, auf —10° abgekühlt und dann mit 1% Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf tüchtig durchgeschüttelt und in der Kälte während mehrerer Tage stehen gelassen. Es färbte sich anfangs auch etwas dunkel, nach langem

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XV, 2856.

Stehen war aber noch kein Produkt entstanden. Die Flüssigkeit wurde nun mit Wasser gefällt, dabei entstand eine milchige Trübung, es bildete sich ein Öl, welches nach tüchtigem Schütteln fest wurde. Das feste Produkt wurde aus heissem Alkohol umkrystallisiert, erwies sich aber nach Bestimmung des Schmelzpunkts als das ungesättigte Keton, welches auch vorher mit 10% Lauge entstanden war. Die Ausbeute an ungesättigtem Produkte war allerdings hierbei eine viel geringere als beim Kondensieren mit 10% Natronlauge.

Kondensation von o-Oxymethylbenzaldehyd mit Acetophenon unter Einwirkung 30% Natronlauge.

Nach Angabe v. Kostaneckis[1]) und seiner Schüler über Kondensationsversuche von Aldehyden und Ketonen zu Diketonen unter Einwirkung 30% Natronlauge und unter gleichzeitigem Beisein von zwei Molekel Keton auf eine Molekel Aldehyd, liess sich beim Einwirken dieser Lauge auf eine alkoholische Lösung von einer Molekel o-Oxymethylbenzaldehyd und zwei Molekeln Acetophenon eine Reaktion im Sinne folgender Gleichung erwarten:



Zu diesem Zwecke wurden eine Molekel o-Oxymethylbenzaldehyd und zwei Molekeln Acetophenon in etwa 75 ccm Alkohol aufgenommen und das Flüssigkeits-

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. IXXX, 240, 1488, 2245, 2248.

gemisch mit 20 g 30% Natronlauge versetzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich hierdurch dunkel und schied nach längerem Stehen und öfterem Umschütteln ein gelbes Produkt ab. Die feste Masse wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol unter Erwärmen umkrystallisiert. Es entstand dasselbe Produkt wie beim Kondensieren mit 10% Lauge nur in geringerer Ausbeute. Der Versuch wurde in der Weise wiederholt, dass das mit 30% Lauge versetzte Reaktionsgemisch im Wasserbade erwärmt wurde. Hierbei färbte sich die Flüssigkeit tief rot und beim Erkalten entstand ein Öl, welches durch kräftiges Schütteln fest wurde. Nach längerem Stehen der Reaktionsflüssigkeit wurde das feste Produkt abgesaugt, gewaschen und aus Alkohol unter Erwärmen umkrystallisiert. Es entstanden schöne, weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 113° lag. Durch die Elementaranalyse wurde der Körper als der nach obiger Gleichung erwartete erkannt und somit die Annahme der Reaktion in diesem Sinne bestätigt.

Analyse: 0,1890 g Substanz gaben 0,5560 g Kohlensäure und 0,1093 g Wasser.

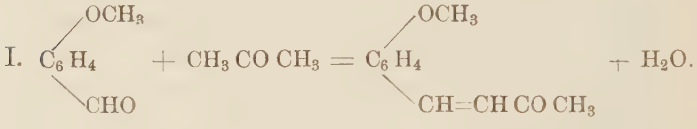
Berechnet:	Gefunden:
80,45% C	80,21% C
6,15% H	6,43% H

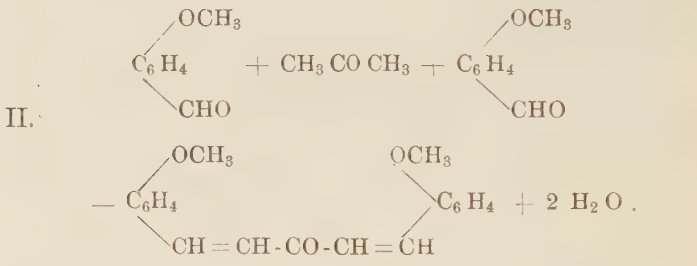
Denselben Körper erhielt ich auch in der Weise, dass ich auf ein Gemisch von einer Molekel fertig gebildeten o-Oxymethylbenzalacetophenons und einer Molekel Acetophenon unter Erwärmen 30% Natronlauge einwirken liess.

In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln war das o-Oxymethylbenzaldiacetophenon leicht löslich, in Wasser aber unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löste es mit anfangs gelber Farbe, die bei längerem Stehen wieder verschwand.

Kondensationen des o-Oxymethylbenzaldehyds mit Aceton unter Einwirkung 10% Natronlauge.

In derselben Weise wie mit Acetophenon wurde das o-Oxymethylbenzaldehyd auch mit Aceton unter Einwirkung 10% Natronlauge kondensiert. Analog den Versuchen Claisens und Ponders,[1]) welche beim Kondensieren von Aceton mit Benzaldehyd, je nach dem Lösungsmittel, in dem die Kondensation stattgefunden, ein Monobenzalaceton oder ein Dibenzalaceton erhalten hatten, konnten, dem jeweiligen Lösungsmittel entsprechend, mit dem o-Oxymethylbenzaldehyd und Aceton folgende zwei Reaktionen vor sich gehen:





Um die Reaktion im Sinne der ersten Gleichung zu stande zu bringen, wurde folgendermassen verfahren:

10 g o-Oxymethylbenzaldehyd und 20 g Aceton wurden in 500 g Wasser aufgenommen und unter häufigem Schütteln mit 20 g 10% Natronlauge versetzt. Nach mehrtägigem Stehen in der Winterkälte schied sich allmählich ein Oel aus der Reaktionsflüssigkeit ab, welches sich durch fortgesetztes Schütteln zu kleinen Klumpen vereinigte. Das Produkt wurde abgesaugt, zur Ent-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 223; 137.

fernung der Lauge und des anhaftenden Acetons mit Wasser gewaschen und an der Luft gut getrocknet. Der Schmelzpunkt des Produkts lag bei 45°; in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, war es leicht löslich, in Wasser war es unlöslich. Um dieses Rohprodukt umzukrystallisieren, wurde es in Aether gelöst und dann der ätherischen Lösung so viel Ligroin zugesetzt, dass die dadurch entstandene Trübung gerade noch verschwand. Aus der Krystallisationsflüssigkeit schieden sich beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels, besonders in der Winterkälte, nach mehreren Tagen grosse, schwach gelb gefärbte Krystalle ab. Diese wurden abgesaugt und verblieben dann zum Verdunsten des Ligroins längere Zeit an der Luft. Der Schmelzpunkt der trockenen Krystalle lag bei 52°. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, waren sie leicht löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löste sie mit karminroter Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwand.

Analyse: 0,1673 g Substanz gaben 0,4593 g Kohlensäure und 0,1078 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
75,00% C	74,87% C
6,82% H	7,15% H

An dieser Stelle möge erwähnt werden, dass Harries[1]), welcher versuchte, das o-Oxymethylbenzalaceton durch Methylieren des o-Oxybenzalacetons herzustellen, den eben erwähnten, krystallisierten Körper nicht erhielt, sondern nur dicke Oele, welche er nicht zur Analyse bringen konnte. Genannter Forscher nennt das o-Oxybenzalaceton o-Cumarsäuremethylketon.

Zum Nachweise der Struktur dieses Körpers wurde, da er ein Keton, sein Phenylhydrazon und Oxim dar-

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XXIV, 3180—3181.

gestellt. Den Beweis der doppelten Bindung lieferte das entsprechende Dibromadditionsprodukt.

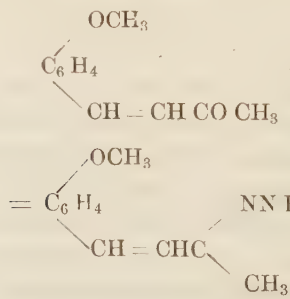
Phenylhydrazon des o-Oxymethylbenzalacetons.

1,8 g Keton wurden in wenig Essigsäure gelöst und zu der Lösung 1,1 g Phenylhydrazin in wenig Alkohol gefügt. Das Gemisch beider wurde etwa eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der heissen Lösung schieden sich beim Erkalten, besonders nach Zusatz einiger Tropfen Wasser, schöne Blättchen ab, welche einen grünlichen Schimmer zeigten. Der Schmelzpunkt dieser Blättchen lag bei 121°; sie waren in Alkohol und den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Ligroinlösung zeigte blaue Fluorescenz. Aus wenig heissem Alkohol umkrystallisiert, bildete das Produkt grünlich weisse Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 122° lag.

Analyse: 0,2003 g Substanz gaben 19 ccm Stickstoff bei 21° und 758 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
10,52% N	10,76% N

Folgende Gleichung veranschaulicht die Entstehung dieses Phenylhydrazons:



In konzentrierter Schwefelsäure löste sich der Körper mit rotgelber Farbe, welche auf Zusatz von Wasser verschwand.

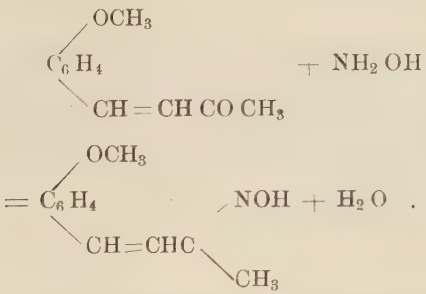
Oxim des o-Oxymethylbenzalacetons.

2 g o- Oxymethylbenzalaceton wurden in wenig heissem Alkohol gelöst und zur wieder erkalteten Lösung eine wässerige von salzsaurem Hydroxylamin gegeben, in welcher mit 0,8 g Natronlauge das Hydroxylamin frei gemacht worden war. Durch Zugabe dieser Lösung enstand eine Trübung des Reaktionsgemisches, welche durch gelindes Erwärmen wieder verschwand. Nach längerem Stehen schied sich, besonders nach Zusatz einiger Tropfen Eisessig, eine weisse Krystallmasse aus der Reaktionsflüssigkeit ab, welche nach dem Absaugen und gutem Waschen mit Wasser aus wenig heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Das umkrystallisierte Produkt bildete schöne, weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 125° lag.

Analyse: 0,1190 g Substanz gaben 8 ccm Stickstoff bei 12° und 739 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
7,33% N	7,75% N

Die Bildung des Körpers entspricht folgender Gleichung:



In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, auch in Schwefelkohlenstoff, war das Oxim löslich, in Wasser aber unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure

löste es mit roter Farbe, welche auf Zusatz von Wasser verschwand.

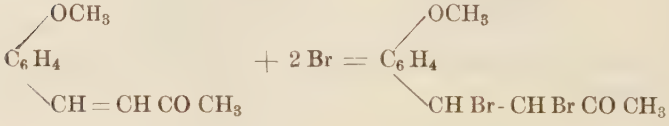
Dibromadditionsprodukt des o-Oxymethylbenzalacetons.

3 g Keton und 2,7 g Brom wurden unter denselben Bedingungen, wie bei der Bildung des o- Oxymethylbenzalacetophenondibromids beschrieben, in Reaktion gebracht. Das entstandene weisse Rohprodukt wurde dann aus Chloroform und etwas Äther umkrystallisiert; es entstanden hierbei kleine, gelblich weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 85° lag.

Eine Brombestimmung ergab aus 0,0361 g Substanz 0,0402 g Silberbromid.

Berechnet:	Gefunden:
47,36% Br	47,62% Br

Die Bildung des Dibromids entspricht folgender Gleichung:



In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Alkohol und Ligroin, war das Produkt leicht löslich; in Wasser war es unlöslich. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhielt es sich wie das o- Oxymethylbenzalaceton.

Diorthooxymethyldibenzalaceton.

Nach Herstellung und Charakterisierung des o-Oxymethylbenzalacetons, zu welchem das Kondensieren

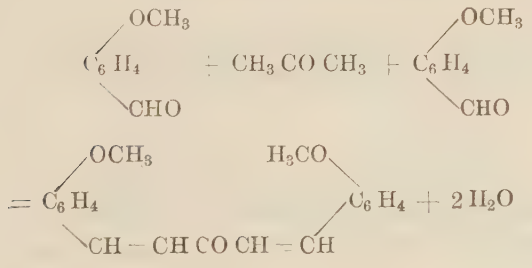
von o- Oxymethylbenzaldehyd und Aceton in wässeriger Lösung geführt hatte, wurden beide Komponenten nun auch in alkoholischer Lösung unter Einwirkung 10% Natronlauge zusammengebracht. Bei dieser Kondensation wurden auch die Mengenverhältnisse etwas anders gewählt, indem auf eine Molekel Aceton zwei Molekeln des Aldehyds kamen.

12 g o- Oxymethylbenzaldehyd und 4—5 g Aceton wurden in einer Mischung von 130 g Alkohol und 100 g Wasser aufgenommen und mit 20 g 10% Natronlauge versetzt. Das Flüssigkeitsgemisch wurde dann tüchtig durchgeschüttelt und in der Kälte stehen gelassen. Nach einigen Stunden schied sich ein Öl ab, welches nach öfterem Schütteln zu einem gelben Produkte erstarrte. Letzteres wurde nach einiger Zeit abgesaugt, mit etwas verdünntem Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkristallisiert. Der reine Körper bildete kleine, schwefelgelbe Blättchen oder ebensolche Nadeln mit lebhaftem Glanze, deren Schmelzpunkt zwischen 120° und 121° lag.

Analyse: 0,2250 g Substanz gaben 0,6375 g Kohlensäure und 0,1286 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
77,55% C	77,20% C
6,12% H	6,35% H

Es hatte demnach folgende Reaktion stattgefunden:



In allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln war das Kondensationsprodukt leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löste es sich mit tief roter Farbe, welche auf Zusatz von Wasser verschwand. —

Um den Ketoncharakter des Diorthooxymethyldibenzalacetons nachzuweisen, wurde sein Phenylhydrazon dargestellt; die zweimal vorkommende, doppelte Bindung wurde durch die Entstehung eines Tetrabromadditionsprodukts bewiesen.

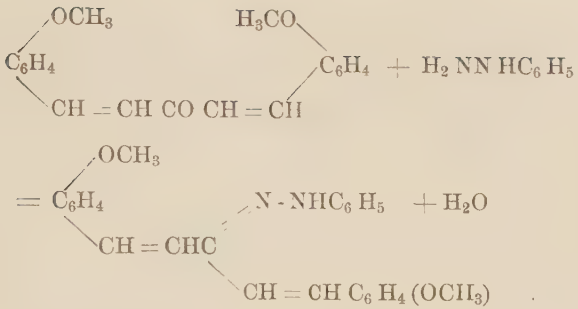
Phenylhydrazon des Diorthooxymethyldibenzalacetons.

2,9 g Keton wurden in wenig Alkohol gelöst, zu der Lösung kamen 1,2 g Phenylhydrazin in wenig Alkohol; das Gemisch wurde etwas erwärmt. Es entstand eine rote, harzige Masse, welche aus wenig heissem Alkohol umkrystallisiert wurde. Aus dem Alkohol schieden sich nach längerem Stehen dunkelgelbe Krystallblättchen ab, deren Schmelzpunkt zwischen 144° und 145° lag. Die alkoholische Lösung der Blättchen fluorescierte stark blaugrün, die ätherische blau, und in der Eisessiglösung machte sich hellgrüne Fluorescenz bemerkbar.

Analyse: 0,1678 g Substanz gaben 10,7 ccm Stickstoff bei 16° und 765 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
7,29% N	7,48% N

Die Bildung dieses Körpers verläuft im Sinne folgender Gleichung:



In konzentrierter Schwefelsäure löste sich das Produkt mit roter Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwand. Die gewöhnlichen organischen Lösungsmittel lösten das Phenylhydrazon leicht auf; in Wasser war es unlöslich.

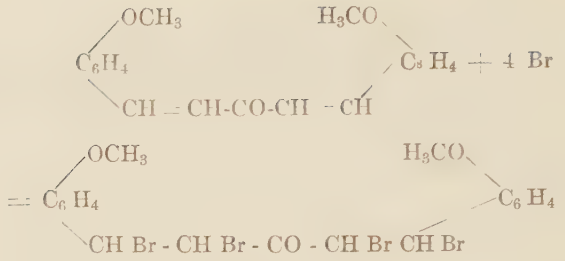
Tetrabromadditionsprodukt des Diorthooxymethyldibenzalacetons.

1,4 g Kondensationsprodukt und 1,6 g Brom wurden in Eisessiglösung kalt zusammengebracht und dieses Gemisch in derselben Weise, wie bei der Bildung des o-Oxymethylbenzalacetophenondibromids angegeben, weiter behandelt. Beim Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Chloroform und etwas Äther entstand eine weisse Krystallmasse mit rötlichem Schimmer, deren Schmelzpunkt bei 184° lag.

Eine Brombestimmung ergab aus 0,0635 g Substanz 0,0772 g Silberbromid.

Berechnet:	Gefunden:
51,73% Br	52,11% Br

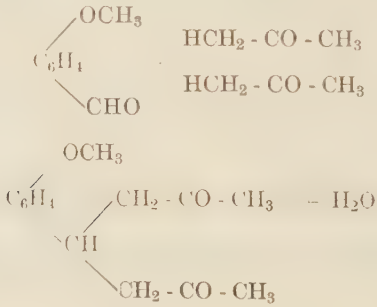
Die Entstehung des Diorthooxymethyldibenzalacetontetrabromids entspricht folgender Gleichung:



In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin und Alkohol, war das Tetrabromid löslich; in Wasser war es unlöslich. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhielt es sich wie sein Keton.

Kondensation von o-Oxymethylbenzaldehyd mit Aceton unter Einwirkung 30% Natronlauge.

Da sich aus einer Molekel o-Oxymethylbenzaldehyd und zwei Molekeln Acetophenon unter Einwirkung starker Lauge und gleichzeitigem Erhitzen das o-Oxymethylbenzaldiacetophenon gebildet hatte, so versuchte ich den analogen Vorgang mit Aceton zu bewerkstelligen, im Sinne folgender Gleichung:



Zu diesem Zwecke wurden 7 g o-Oxymethylbenzaldehyd und 6 g Aceton in 50 ccm Alkohol aufgenommen und die Lösung mit 20 g 30 % Natronlauge versetzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich dunkel: es wurde tüchtig durchgeschüttelt und dann stehen gelassen. Nach einiger Zeit schied sich ein Oel daraus ab, das durch wiederholtes Schütteln harzig wurde, und welches sich in Aether leicht mit gelber Farbe löste. Ligroin fällte aus der ätherischen Lösung unter Schütteln eine flockige Masse, welche abgesaugt wurde. Das abgesaugte Produkt wurde wieder in Aether gelöst und, da sich aus der ätherischen Lösung nur Schmieren abschieden, noch einmal mit Ligroin gefällt und abgesaugt. Aus den anderen organischen Lösungsmitteln, in welchen das hellbraune Produkt leicht löslich war, wurden auch nur Schmieren erhalten. Die mit Ligroin erhaltene, flockige Masse wurde deshalb als solche analysiert.

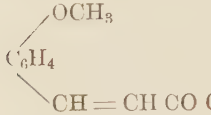
Analyse: 0,1301 g Substanz gaben 0,3455 g Kohlensäure und 0,0856 g Wasser

Berechnet:	Gefunden:
71,80% C	72,43% C
7,69% H	7,31% H

Das erhaltene Produkt schien nicht rein zu sein, denn es zeigte keinen konstanten Schmelzpunkt, zwischen 135° und 140° sinterte es zusammen, auch sprach die hellbraune Farbe gegen ein reines o-Oxymethylbenzaldiaceton, welches ja nach der Regel v. Kostaneckis hätte farblos sein müssen. Aus diesen Gründen war anzunehmen, dass ein Gemisch des erwarteten Diacetons mit etwas nebenher gebildetem Diorthooxymethyldibenzalaceton entstanden sei. Die Abscheidung eines einheitlichen, analysenreinen Körpers aus diesem scheinbaren Gemische gelang mir nicht, da sich die Masse in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin und Wasser, leicht vollkommen auflöste. Konzentrierte

Schwefelsäure löste sie im Gegensatze zum o-Oxymethylbenzaldiacetophenon mit tief roter Farbe, gerade wie die beiden Monoacetonkondensationsprodukte.

Zur Vermeidung etwaiger Bildung von Diortho-oxymethyldibenzalaceton führte ich hieran anschliessend dieselbe Kondensation ohne Alkohol durch direktes Einwirken der 30% Lauge auf beide Komponenten aus; hierbei entstand aber nur das Monoacetonprodukt:



vom Schmelzpunkte 52°.

Auch beim Kondensieren beider Komponeten in wässeriger Lösung und zwar mit und ohne Erhitzen entstand nur das Monoacetonprodukt in verschieden guter Ausbeute. Besonders klein war die Ausbeute in der erhitzten Probe; durch die höhere Temperatur schienen sich Kondensationsprodukte des Acetons unter sich gebildet zu haben.

Um festzustellen wie weit bei den einzelnen Kondensationen mit o-Oxymethylbenzaldehyd eine im Ketonkerne enthaltene Nitrogruppe von Einfluss auf die Kondensation selbst und auf das resultierende Produkt wäre, wurden erwähnte Kondensationen auch mit den drei nitrierten Acetophenonen angestellt. Die Darstellung der Nitroketone wurde der betreffenden Kondensation im folgenden jedesmal kurz vorangestellt.

Ortho-Nitroacetophenon.

Dieses Keton wurde nach den Angaben von Gevekoht [1]) hergestellt. — Nach diesem Verfahren wird aus o-Nitrobenzoylchlorid und Natracetessigester der

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 221, 323.

o-Nitrobenzoylacetessigester gebildet und dieser Ester mit Schwefelsäure von bestimmtem Gehalte verseift. Nachdem das hierbei gebildete Keton von dem nebenher entstehenden o-Nitrobenzoylaceton und von gebildeter o-Nitrobenzoesäure vollkommen gereinigt ist, wird es aus dem ätherischen Auszuge als dickes, braunes Oel erhalten. Dieses Rohprodukt wird durch Destillation im Vakuum fraktioniert. Von 200°—210° geht ein hellgelb gefärbtes, das Licht stark brechendes Oel über, welches einen angenehmen Geruch besitzt und beim längeren Aufbewahren etwas nachdunkelt.

Kondensation von o-Oxymethylbenzaldehyd mit o-Nitroacetophenon unter Einwirkung 10% Natronlauge.

9 g o-Nitroacetophenon und 7 g o-Oxymethylbenzaldehyd wurden in etwa 50 ccm Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung wurde mit so viel 10% Natronlauge versetzt, dass stark alkalische Reaktion eintrat. Das Flüssigkeitsgemisch färbte sich hierbei dunkel; nach längerem Stehen und Schütteln schied sich beim Abkühlen ein dunkles Oel daraus ab, das zu einer dunkelbraunen Masse erstarrte. Die dunkle Masse wurde durch Waschen mit Aether heller, doch war die Ausbeute an hellem Produkte sehr klein, der Schmelzpunkt desselben lag zwischen 83°—85°.

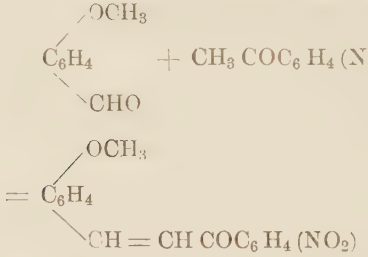
Dieser Versuch wurde nun in der Weise modifiziert, dass die 10% Natronlauge tropfenweise und unter guter Eiskühlung der alkoholischen Lösung beider Komponenten zugesetzt wurde. Unter Braunfärbung des Reaktionsgemisches entstand hierbei ein Oel, welches durch fortgesetztes, starkes Schütteln und bei längerem Verbleiben in der Kältemischung zu einer gelb gefärbten Masse erstarrte. Das feste Produkt wurde abgesaugt,

zur Befreiung von der anhaftenden Lauge mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus nicht zu viel heissem Alkohol unter Kochen mit Tierkohle umkrystallisiert. Der umkrystallisierte Körper bildete kleine, schwach gelb gefärbte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 90° lag.

Analyse: I. 0,2140 g Substanz gaben 0,5342 g Kohlensäure und 0,0944 g Wasser. II. 0,2077 g Substanz gaben 9,2 ccm Stickstoff bei 13° und 759 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II.
67,84% C	68,09% C	—
4,59% H	4,90% H	
4,94% N	—	5,23% N

Der Körper entsteht nach folgender Gleichung:



Bei guter Kühlung war die Ausbeute an o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenon fast quantitativ, beim Vernachlässigen derselben entstand jedoch nur ganz wenig Kondensationsprodukt.

In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löste sich das o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenon, in Wasser war es unlöslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, löste es sich mit tief roter Farbe auf; die Färbung verschwand auf Zusatz von Wasser.

Zur näheren Charakterisierung des Ketons wurde sein Phenylhydrazon und Oxim, zum Nachweise der doppelten Bindung sein Dibromadditionsprodukt dargestellt.

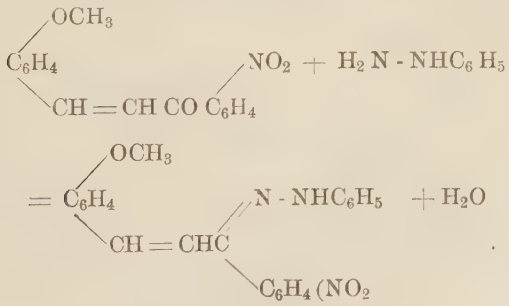
Phenylhydrazon des o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenons.

1,4 g o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenon wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst, so dass eine kalt gesättigte Lösung davon entstand, und zu dieser Lösung kam die genau berechnete Menge Phenylhydrazin, in wenig Eisessig gelöst. Das Gemisch beider Lösungen wurde dann längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf stehen gelassen. Beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit schied sich eine zinnoberrote Masse daraus ab, welche bei etwa 70° schmolz. Dieses Rohprodukt wurde aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wodurch weder das Aussehen, noch der Schmelzpunkt von 70° eine Veränderung erlitten.

Analyse: 0,0205 g Substanz gaben 2 ccm Stickstoff bei 13° und 765 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
11,26% N.	11,61% N.

Der Vorgang bei der Bildung dieses Phenylhydrazons wird durch folgende Gleichung, welche auch für die Bildung der im folgenden beschriebenen Phenylhydrazone des m- und p-nitrierten Acetophenonkondensationsproduktes gilt, wiedergegeben:



In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln war das Phenylhydrazon leicht löslich, die Ligroinlösung zeigte grüne Fluorescenz. In konzentrierter Schwefelsäure löste es sich mit grüner Farbe, welche auf Zusatz von Wasser verschwand.

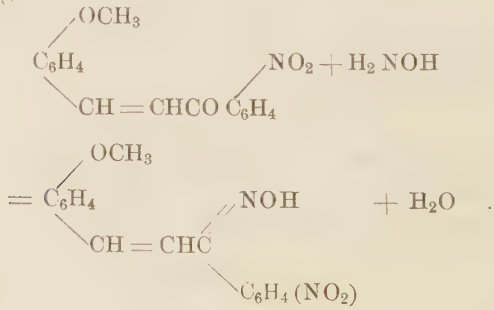
Oxim des o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenons.

2 g Keton wurden in wenig Alkohol gelöst, so dass eine kalt gesättigte Lösung davon entstand, und zu der erkalteten Lösung wurde die zwei- bis dreifache Menge einer wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin gegeben, welches mit der genau berechneten Menge Natronlauge versetzt war. Beim Zusammenbringen beider Lösungen enstand eine Trübung, welche durch gelindes Erwärmen verschwand. Die Reaktionsflüssigkeit blieb längere Zeit stehen, dabei schied sich eine weisse Krystallmasse daraus ab, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Aus wenig heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildete dieses Rohprodukt feine, weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt zwischen 199° und 200° lag.

Analyse: 0,0694 g. Substanz gaben 5,3 ccm Stickstoff bei 10° und 765 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
9,39% N	9,20% N

Die Bildung dieses Oxims entspricht folgender Gleichung:



In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln war das o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenonoxim leicht löslich, gegen konzentrierte Schwefelsäure verhielt es sich wie das zugehörige Keton.

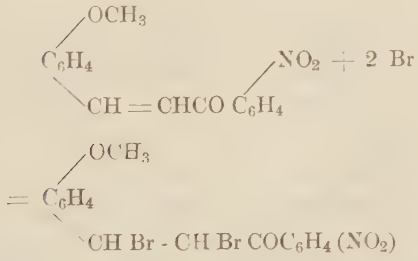
Dibromadditionsprodukt des o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenons.

1,4 g Keton und 0,8 g Brom wurden unter den bei dem o-Oxymethylbenzalacetophenondibromid angegebenen Bedingungen in Reaktion gebracht. Das aus Chloroform und etwas Aether umkrystallisierte Rohprodukt bildete eine schwach gelb gefärbte, krystallinische Masse, deren Schmelzpunkt bei 142° lag.

Eine Brombestimmung ergab aus 0,0711 g Substanz 0,0609 g Silberbromid.

Berechnet:	Gefunden:
36,12% Br	36,44% Br

Die Bromaddition verläuft nach folgender Gleichung:

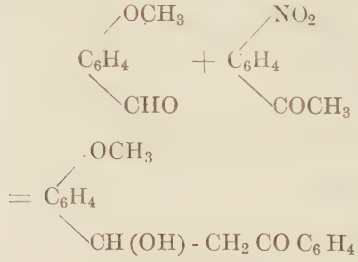


Die Dibromide des o-Oxymethylbenzal-m-Nitroacetophenons und o-Oxymethylbenzal-p-Nitroacetophenons, welche im folgenden beschrieben werden, entstehen nach derselben Gleichung.

Das Dibromid löste sich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin und Alkohol, in Wasser war es unlöslich. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhielt es sich wie das Keton.

Kondensation von o-Oxymethylbenzaldehyd mit o-Nitroacetophenon unter Einwirkung 1% Natronlauge.

In der Einleitung wurde erwähnt, dass die Nitrogruppe einen konservierenden Einfluss auf aldolartige Produkte auszuüben im stande ist, wie Versuche von Baeyer und Drewsen[1]) mit Aceton und Nitrobenzaldehyd gezeigt hatten. Da nun die Reaktion zwischen o-Oxymethylbenzaldehyd und Acetophenon nicht in diesem Sinne verlaufen war, war es interessant zu erfahren, ob mit dem nitrierten Acetophenon und o-Oxymethylbenzaldehyd durch Einwirkung 1% Lauge ein Produkt von aldolartiger Konstitution im Sinne folgender Gleichung zu erhalten sei:



Unter Berücksichtigung derselben Versuchungsbedingungen, wie beim analogen Versuche mit Acetophenon, wurde die Reaktion mit o-Nitroacetophenon eingeleitet. Ihr Verlauf war ganz derselbe, es enstand

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XV, 2856.

das ungesättigte Produkt, welches sich auch beim Kondensieren mit 10% Natronlauge gebildet hatte, jedoch in viel geringerer Menge.

Hieran anschliessend führte ich in derselben Weise Versuche mit m-Nitroacetophenon und p-Nitroacetophenon aus, es entstanden aber auch hierbei nur die ungesättigten auch mit 10% Natronlauge erhaltenen Kondensationsprodukte in geringer Ausbeute. Aus dem Verlaufe dieser Reaktionen liess sich der Schluss ziehen, dass die aldolartigen Produkte auch bei den Kondensationen von o-Oxymethylbenzaldehyd mit den nitrierten Acetophenonen nur intermediär gebildet werden, gerade wie bei der Kondensation mit dem nicht nitrierten Acetophenon. Die Nitrogruppe übt demnach keinen konservierenden Einfluss auf die Stabilität des Aldolprodukts aus, wenn sie sich mit der Ketongruppe an demselben Benzolkerne befindet. Diese Beobachtung kann als eine weitere Bestätigung der Regel Englers[1]) bezüglich der Stellung der Nitrogruppe und der damit verbundenen Erhaltung aldolartiger Körper angesehen werden.

Meta-Nitroacetophenon.

Dieses Keton wurde durch direktes Nitrieren von Acetophenon mit Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1,5 unter Kühlung auf —10° erhalten. Das durch Eingiessen des Nitrierungsgemisches in Eiswasser erhaltene gelblich weisse Rohprodukt bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und unter gleichzeitigem Kochen mit Tierkohle weisse Prismen, welche zwischen 79°—80° schmelzen.

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. IIXXX, 2498.

Kondensation von o-Oxymethylbenzaldehyd mit m-Nitroacetophenon unter Einwirkung 10% Natronlauge.

5 g m-Nitroacetophenon wurden in etwa 30 ccm heissem Alkohol gelöst, so dass eine kalt gesättigte Lösung davon entstand, zu dieser Lösung kam dann eine alkoholische von 4,2 g o-Oxymethylbenzaldehyd. Zu dem Flüssigkeitsgemische wurde unter guter Eiskühlung 10% Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion gefügt. Hierbei färbte es sich tief grün und dann braun; nachdem die ausreichende Menge Natronlauge zugefügt worden war, wurde das Reaktionsgemisch unter fortwährender Eiskühlung tüchtig durchgeschüttelt und blieb dann stehen. Nach längerem Verweilen in der Kältemischung wurde die Reaktionsflüssigkeit mit einigen Tropfen Wasser versetzt und von neuem durchgeschüttelt. Jetzt schied sich bei gutem Kühlen bald ein Harz ab, welches auf Zusatz einiger Tropfen Äther und unter erneuertem Schütteln fest wurde. Das feste, braun gefärbte Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet, sein Schmelzpunkt lag bei 100°. Dieses Rohprodukt lieferte beim Umkrystallisieren aus heissem Alkohol und unter gleichzeitigem Kochen mit Tierkohle eine hellbraune, krystallinische Masse, deren Schmelzpunkt bei 108° lag. — Durch Zugeben von Wasser zur Mutterlauge des Rohprodukts konnte noch etwas von der braunen Masse erhalten werden.

Analyse: I. 0,2340 g Substanz gaben 0,5845 g Kohlensäure und 0,1042 g Wasser; II. 0,1895 g Substanz gaben 8,5 ccm Stickstoff bei 15° und 757 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
67,84% C	68,12% C	—
4,59% H	4,95% H	—
4,94% N	—	5,23% N

Die Entstehungsgleichung für das o-Oxymethylbenzal-m-Nitroacetophenon entspricht der für das o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenon angegebenen. Bei der Bildung des ersteren war aber noch mehr auf gutes Kühlen zu achten, da sich das m-Nitroacetophenon bei Gegenwart von Natronlauge noch leichter zu verändern scheint als das o-Nitroacetophenon.

In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln war das Kondensationsprodukt löslich, jedoch schwerer als das entsprechende o-Nitrokondensationsprodukt; gegen konzentrierte Schwefelsäure verhielt es sich wie letzteres.

Um den Ketoncharakter des Körpers festzustellen, wurde sein Phenylhydrazon zum Nachweise der doppelten Bindung sein Dibromadditionsprodukt dargestellt.

Phenylhydrazon des o-Oxymethylbenzal-m-Nitroacetophenons.

1,4 g Kondensationsprodukt wurden in wenig Eisessig gelöst, zu dieser Lösung kam eine solche von Phenylhydrazin in Eisessig; das Gemisch beider Lösungen wurde etwas erwärmt. Nach dem Erkalten und längerem Stehen wurde das Flüssigkeitsgemisch mit etwas Wasser gefällt; es entstanden hierdurch dicke Harzmassen, welche sich leicht in Aether lösten und daraus umkrystallisiert wurden. Das beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende Phenylhydrazon bildete schöne, hellbraune Krystalle, deren Schmelzpunkt zwischen 125°–126° lag.

Analyse: 0,2150 g Substanz gaben 21,2 ccm Stickstoff bei 22° und 757 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
11,26% N	11,12% N

In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln war das Phenylhydrazon löslich, die Ligroinlösung zeigte grüne Fluorescenz. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhielt es sich ebenso wie das Phenylhydrazon des o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenons.

Dibromadditionsprodukt des o-Oxymethylbenzal-m-Nitroacetophenons.

1,4 g Keton und 0,8 g Brom wurden in der beim o-Oxymethylbenzalacetophenondibromid angegebenen Weise zusammengegeben und weiter behandelt. Das entstandene flockige Rohprodukt wurde aus Chloroform und Aether umkrystallisiert, hierbei entstand eine gelblich-weisse Krystallmasse, deren Schmelzpunkt zwischen 153°—154° lag.

Eine Brombestimmung ergab aus 0,0710 g Substanz 0,0600 g Silberbromid.

Berechnet:	Gefunden:
36,12% Br	35,91% Br

Den verschiedenen organischen Lösungsmitteln gegenüber, auch gegen konzentrierte Schwefelsäure, verhielt sich dieses Dibromid wie das entsprechende o-nitro-Dibromid.

Para-Nitroacetophenon.

Die Herstellung dieses Ketons[1]) ist analog derjenigen des o-Nitroacetophenons, aus p-Nitrobenzoylchlorid wird mit Natracetessigester der p-Nitrobenzoylacetessigester gebildet. Dieser Ester wird dann mit Schwefelsäure verseift, wobei das p-Nitroacetophenon, neben p-Nitrobenzoylaceton und p-Nitrobenzoesäure, entsteht. Die Nebenprodukte werden wie beim o-Nitroacetophenon entfernt, und das rückständige Keton wird

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 221; 334.

mit Aether extrahiert. Wegen seiner schweren Löslichkeit in Aether muss zum Extrahieren viel mehr Aether als beim o-Nitroacetophenon verwandt werden. Das reine Produkt bildet gelbliche Krystalle, die bei 80°—81° schmelzen.

Kondensation von o-Oxymethylbenzaldehyd mit p-Nitroacetophenon unter Einwirkung 10% Natronlauge.

Kalt gesättigte, alkoholische Lösungen von 5,6 g o-Oxymethylbenzaldehyd und 6,4 g p-Nitroacetophenon wurden zusammengegeben und unter guter Eiskühlung und Schütteln allmählich bis zur stark alkalischen Reaktion mit 10% Natronlauge versetzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich hierbei tief braun, das Schütteln wurde einigemal wiederholt, und schliesslich blieb der Kolben mit der Flüssigkeit noch einige Zeit in Eis liegen. Aus der Reaktionsflüssigkeit schied sich dann bald ein Oel ab, welches durch kräftiges Schütteln und gleichzeitiges gutes Kühlen zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrte. Dieses Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten der Krystallisationsflüssigkeit entstanden dunkelgelbe Nadeln, welche durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle schön schwefelgelb wurden. Der Schmelzpunkt des so gereinigten Produkts lag bei 148°.

Analyse: I. 0,2340 g Substanz gaben 0,5835 g Kohlensäure und 0,1017 g Wasser; II. 0,1457 g Substanz gaben 6,5 ccm Stickstoff bei 19° und 759 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
67,84% C	68,00% C	—
4,59% H	4,83% H	—
4,94% N	—	5,12% N

Die Entstehungsgleichung für das o-Oxymethylbenzal-p-Nitroacetophenon entspricht derjenigen, welche für das o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenon angegeben wurde.

In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löste es sich schwerer als das o- und m-nitrierte Kondensationsprodukt, gegen konzentrierte Schwefelsäure verhielt es sich wie die beiden letzteren.

Zur Feststellung seines Ketoncharakters wurde das Phenylhydrazon und zum Nachweise der doppelten Bindung das Dibromadditionsprodukt des Körpers dargestellt.

Phenylhydrazon des o-Oxymethylbenzal-p-Nitroacetophenons.

1,4 g Kondensationsprodukt wurden in der gerade ausreichenden Menge Eisessig unter Erwärmen gelöst, die warme Lösung wurde dann mit einer alkoholischen von Phenylhydrazin versetzt. Nach längerem Stehen schied sich eine dunkelbraune, krystallinische Masse aus dem Reaktionsgemische ab, welche durch vorsichtiges Versetzen desselben mit wenig Wasser noch vermehrt wurde. Dieses Rohprodukt wurde unter gelindem Erwärmen aus Alkohol und etwas Eisessig umkrystallisiert, hierbei entstanden dunkelrot gefärbte Nädelchen, deren Schmelzpunkt zwischen 159°—160° lag.

Analyse: 0,0484 g Substanz gaben 4,5 ccm Stickstoff bei 15° und 759 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
11,26% N	10,87% N

Die Lösungsverhältnisse dieses Phenylhydrazons waren dieselben wie diejenigen der Phenylhydrazone

des o- und m-nitrierten Kondensationsprodukts, auch gegen konzentrierte Schwefelsäure verhielt es sich wie letztere.

Dibromadditionsprodukt des o-Oxymethylbenzal-p-Nitroacetophenons.

Unter denselben Bedingungen, welche zur Darstellung des o-Oxymethylbenzalacetophenondibromids eingehalten worden waren, wurden 1,4 g o-Oxymethylbenzal-p-Nitroacetophenon und 0,8 g Brom in Reaktion gebracht. Das aus Chloroform und etwas Aether umkrystallisierte Rohprodukt bildete eine gelblich weisse, krystallinische Masse, deren Schmelzpunkt bei 175° lag.

Eine Brombestimmung ergab aus 0,1970 g Substanz 0,1675 g Silberbromid.

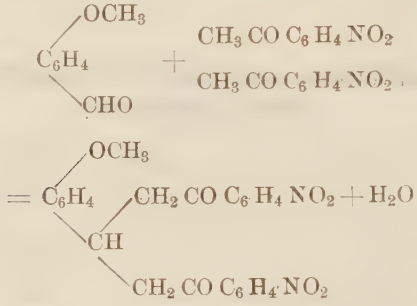
Berechnet:	Gefunden:
36,12% Br	36,18% Br

Betreffs der Löslichkeitsverhältnisse in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln galt das für das o-Dibromid Angegebene, mit dem Unterschiede, dass sich das p-Nitrodibromid viel schwerer als das entsprechende o- und m-Nitrodibromid auflöste, gegen konzentrierte Schwefelsäure verhielt es sich wie die beiden letzteren.

Kondensationen von o-, m-, p-Nitroacetophenon mit o-Oxymethylbenzaldehyd unter Einwirkung 30% Natronlauge.

Gerade so wie beim Kondensieren von Acetophenon mit o-Oxymethylbenzaldehyd unter Einwirkung 30% Natronlauge und gleichzeitigem Erhitzen das erwartete o-Oxymethylbenzaldiacetophenon entstanden war, konnte man annehmen, dass beim Verwenden der nitrierten Acetophenone unter gleichen Versuchs-

bedingungen analoge Produkte im Sinne folgender Gleichung entstehen würden:

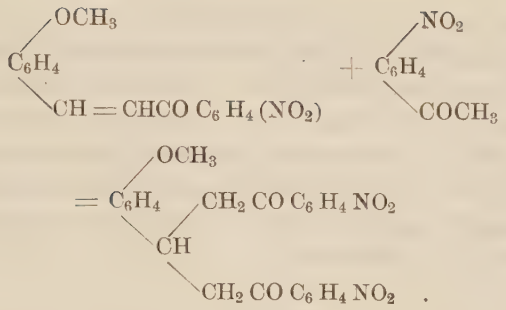


In dieser Weise ausgeführte Versuche mit zwei Molekel o-, m-, p-Nitroacetophenon und einer Molekel o-Oxymethylbenzaldehyd in alkoholischer Lösung zeigten jedoch, dass diese Reaktion nicht zustande kommt.

Beim Zugeben der 30% Natronlauge ohne Kühlung färbten sich die Reaktionsgemische sogleich dunkel, und es resultierten nur Oxydationsprodukte der Nitroketone, welche sich dadurch zu erkennen gaben, dass beim Versetzen der braunen, alkalischen Lösungen mit Mineralsäuren die entsprechenden Nitrobenzoesäuren ausgeschieden wurden.

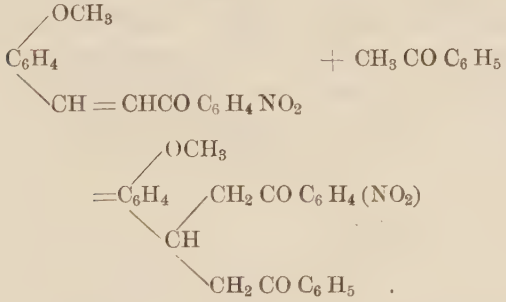
Durch Zusatz der 30% Lauge unter Kühlung verhielten sich die Reaktionsgemische gerade so wie beim Zufügen der 10% Natronlauge, und es resultierten die einfachen mono-Nitrokondensationsprodukte, jedoch in viel schlechterer Ausbeute als beim Kondensieren mit 10% Lauge.

Jetzt stand noch die Frage offen, ob sich an das gebildete mono-Nitroketonkondensationsprodukt durch Einwirkung der starken Lauge unter Beisein noch einer Molekel Nitroacetophenon diese zweite Molekel anlagern lasse, wodurch ein Dinitrodiacetophenon im Sinne folgender Gleichung entstehen konnte:



In den drei Fällen kam aber auch diese Reaktion nicht zustande, es bildeten sich dagegen braune Massen, die von Oxydationsprodukten der Nitroketone herrührten.

Mit dem o-Oxymethylbenzal-m-Nitroacetophenon wurde noch ein Versuch ausgeführt, der nach folgender Gleichung verlaufen sollte:

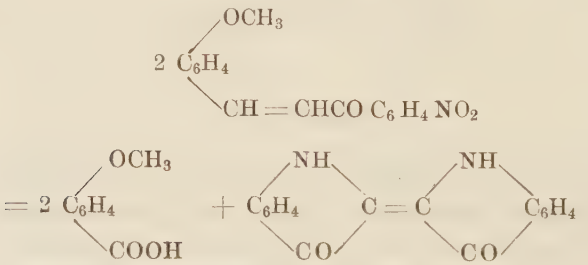


Zu diesem Zwecke wurde eine kalt gesättigte, alkoholische Lösung von 2,4 g o-Oxymethylbenzal-m-Nitroacetophenon mit 1,7 g Acetophenon, welche in 100 ccm Alkohol aufgenommen waren, zusammengebracht. Unter guter Kühlung wurde dieses Reaktionsgemisch mit 20 g 30% bis 40% Natronlauge versetzt. Es färbte sich tief braun und nach mehrtägigem Stehen schied sich auf Zusatz von Wasser eine schwarze Masse aus der Flüssigkeit ab, aus welcher sich durch die

verschiedensten Lösungsmittel kein reiner, einheitlicher Körper abscheiden liess. Beim Zugeben von Salzsäure zur braunen Mutterlauge der schwarzen Masse schied sich ein flockiges Produkt ab, welches m-Nitrobenzoesäure war. — Auch diese Reaktion kommt demnach nicht zustande; die gebildete schwarze Masse scheint von Zersetzungsprodukten des o-Oxymethylbenzal-m-Nitroacetophenons herzurühren.

Umlagerung des o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenons zu Indigblau.

Beim langsamen Verdunstenlassen einer ätherischen Lösung des o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenons auf einem Uhrglase schieden sich kleine, hellgelbe Krystalle ab, welche sich, nach analogen Versuchen von Engler und Dorant [1]) mit Benzalorthonitroacetophenon, durch intramolekulare Umlagerung, entsprechend folgender Gleichung, in Indigblau umlagern konnten:



Die hellgelben, aus Äther erhaltenen Krystalle färbten sich jedoch durch Einwirkung des Sonnenlichts, selbst nach mehrwöchentlichem Stehen nicht blau. Ich stellte deshalb einen zweiten Versuch in der Weise an,

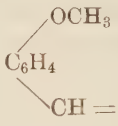
[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. IIXXX, 2497.

dass ich das Kondensationsprodukt nicht in Äther, sondern in Chloroform gelöst, der Einwirkung des mässigen Tageslichts überliess. Beim Verdunsten des Chloroforms hinterblieb neben Spuren von Kryställchen eine gelbe Schmiere, die sich bald neben Ausscheidung einer dicken braunen Schicht grünlich färbte. Nach mehrwöchentlichem Einwirken mässiger Sonnenbestrahlung ging die grünliche Färbung der im mittleren Teile des Uhrglases befindlichen Masse mehr und mehr in eine blaue über. Im auffallenden Lichte liessen die blaugefärbten Teile deutlich den kupferroten, dem Indigo eignen Reflex erkennen. Verdunstete das Chloroform zu rasch, so schieden sich lauter Krystalle ab, die sich ebensowenig wie die aus Äther erhaltenen blau färbten.

Reduktionsversuche

mit dem o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenon.

Diese Versuche wurden angestellt, um aus dem o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenon mit Zinn und Eisessig das entsprechende Amidoprodukt von folgender Formel zu erhalten:



Die Reduktion wurde in folgender Weise ausgeführt:

Einige Gramm des o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenons wurden in wenig Eisessig aufgelöst und zu der Lösung kam etwas Zinn. Durch das Zufügen von Zinn trat sogleich eine Veränderung der Lösung ein, indem die anfangs hellgelbe Flüssigkeit sich dunkelbraun färbte. Zur Vervollständigung der schon in der Kälte eintretenden Reaktion wurde das Reaktionsgemisch einige Zeit auf dem siedenden Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten die braune Lösung von dem unangegriffenen Zinn abgegossen. Um das in Lösung gegangene Zinn zu entfernen, wurde dann die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser stark verdünnt, zum Sieden erhitzt und nach dem Versetzem mit etwas Salzsäure, in die heisse Lösung Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Der Schwefelzinn-Niederschlag wurde nach Verjagen des Schwefelwasserstoffs heiss abfiltriert und das Filtrat, in welchem

die salzsaure Aminbase zu erwarten war, eingeengt. Bei dem Einengen schieden sich noch kleine Mengen Schwefelzinn aus, die abfiltriert wurden. Aus dem übrig bleibenden, klaren Filtrate hätte sich nun beim alkalisch Machen die erwartete Base abscheiden müssen, dies trat aber nicht ein. Durch Zugeben von Natriumkarbonat, Natronlauge oder Ammoniak schieden sich weisse Flocken aus der rückständigen Flüssigkeit ab, die anorganischer Natur waren.

Die erwartete Reduktion hatte demnach nicht stattgefunden. — Derselbe Versuch wurde zu einem zweiten Male in der Weise modifiziert, dass der mit Zinn versetzten Eisessiglösung des Kondensationsprodukts behufs stärkerer Reduktion noch etwas Salzsäure zugesetzt wurde. Allein beim Einhalten desselben Verfahrens wie beim vorigen Versuche schied sich auch bei dieser Probe nach dem alkalisch Machen kein organisches Produkt aus dem klaren Filtrate ab.

Beim Ausziehen eines Teils des Schwefelzinn-Niederschlags mit heissem Alkohol entstand eine gelbe Lösung, aus welcher sich nach einigem Stehen kleine, braun gefärbte Nadeln abschieden, deren Schmelzpunkt bei 125° lag. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, waren die Nadeln leicht löslich, in Wasser und verdünnter Salzsäure aber unlöslich. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildeten sie kleine, gelbe Krystalle, die zwischen 126° bis 127° schmolzen; aus reinem Alkohol krystallisierten grössere, braun gefärbte Nadeln vom selben Schmelzpunkte. Die alkoholische Lösung fluorescierte auf Zusatz von Äther grün.

Analyse: I. 0,1000 g Substanz gaben 0,2800 g Kohlensäure und 0,0610 g Wasser.

II. 0,0815 g Substanz gaben 3,8 ccm Stickstoff bei 14° und 771 mm Druck.

Gefunden:

I.	II.
76,36% C	—
6,78% H	—
—	5,56% N

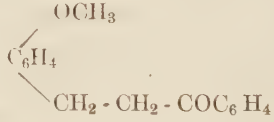
Obwohl die Resultate der Analyse und Stickstoffbestimmung nicht beträchtlich von den für das erwartete o-Oxymethylbenzal-o-Amidoacetophenon abwichen, denn letzteres verlangt:

Berechnet:

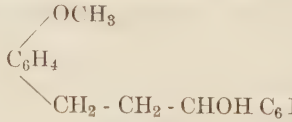
75,89% C
5,93% H
5,53% N

so sprach doch das Verhalten des entstandenen Produkts, besonders zu Salzsäure, gegen den Charakter eines Amidoprodukts.

Es lag nun nahe, anzunehmen, dass die Reaktion in der Weise zustande gekommen sei, dass einfach durch den nascierenden Wasserstoff die doppelte Bindung im o-Oxymethylbenzal- o-Nitroacetophenon aufgehoben und ein dihydriertes Keton von folgender Konstitution entstanden sei:



Oder, dass unter noch weiter gehender Reduktion die Ketongruppe dieses Produkts in die eines sekundären Alkohols übergegangen und ein Körper von folgender Zusammensetzung entstanden sei:



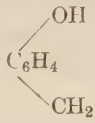
Die Resultate der Analyse des in Frage stehenden Körpers stimmten aber weder für die erste, noch für

die zweite letzterer beider Annahmen, denn die theoretischen Berechnungen für das dihydrierte Nitroketonkondensationsprodukt und den dihydrierten, nitrierten Alkohol ergeben:

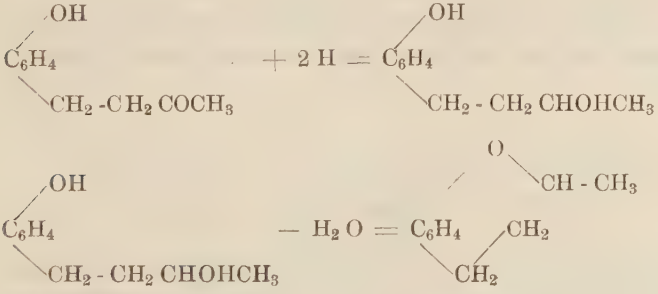
I.	II.
67,37% C	66,83% C
5,26% H	5,92% H
4,91% N	4,88% N

Gestützt auf Untersuchungen von Harries und Busse[1] über die Reduktionsprodukte von Methylcumarketon[2]), welches sie durch Kondensation von o-Oxybenzaldehyd mit Aceton erhalten hatten, liess sich die Reaktion auch in anderer Weise erklären.

Aus Methylcumarketon erhielten erwähnte Forscher durch Reduktion mit Natriumamalgam ein Dihydrocumarketon von folgender Formel:

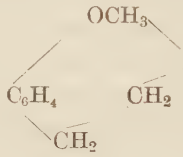


Aus diesem Produkte entstand durch Einwirken von Zink und alkoholischer Salzsäure in folgender Weise ein Anhydrid, welches sie Dihydromethylcumaran nannten.

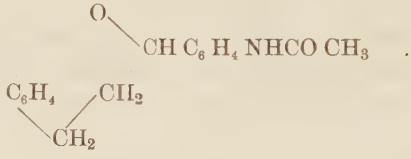


[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. IIXXX, 501—503.
[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XXIV, 3180.

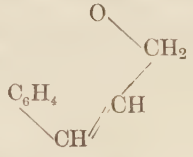
In ähnlicher Weise konnte nun beim Einwirken des Wasserstoffs auf o-Oxymethylbenzal- o- Nitroacetophenon eine analoge Reaktion stattgefunden haben. Indem zunächst die doppelte Bindung aufgehoben und die Ketongruppe zur sekundären Alkoholgruppe reduziert worden wäre, hätte sich oben erwähnter dihydrierte Alkohol gebildet. Es konnte weiter angenommen werden, dass sich die Reduktion dann auch auf die Nitrogruppe erstreckt habe unter Bildung folgenden Amidoprodukts:



Unter Einwirkung des Eisessigs wäre dann das acetylierte Amidoprodukt entstanden, in welchem durch Abspaltung des Methylalkohols eine Anhydrisation stattgefunden und sich als Endprodukt folgender Körper gebildet hätte:



Unter Beibehaltung der Benennung Harries und Busses für den in beiden Fällen entstehenden Ring:



als Cumaran[1]), wäre das entstandene Produkt als Acetyl-o- Amidophenyldihydrocumaran anzusprechen. Die An-

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. IIXXX, 501—503.

nahme einer Abspaltung von Methylalkohol bei der Reaktion wurde durch den auftretenden Essigester-Geruch beim Filtrieren des Schwefelzinn-Niederschlags gestützt, denn, da kein Alkohol zugesetzt worden war, musste offenbar der Methylalkohol bei der Reaktion selbst aus der Oxymethylgruppe entstanden sein und sich dann mit dem Eisessig zum Ester vereinigt haben. Die Analyse bestätigte die Annahme des Verlaufs der Reaktion in angegebener Weise.

Berechnet:	Gefunden:
76,40% C	76,36% C
6,37% H	6,78% H
5,26% N	5,56% N

Diese Zahlen stimmten unter den angenommenen Möglichkeiten mit den aus der Analyse gefundenen Resultaten am besten überein.

Obwohl nach obigen Gründen die Struktur des neuen Körpers und seine Bildungsweise, entsprechend den gemachten Annahmen, sehr wahrscheinlich erscheinen, so konnte doch wegen zu geringer Ausbeute noch kein endgültiger Beweis für seine Zusammensetzung und Entstehung erbracht werden.

Da sich das o-Oxymethylbenzal-o-Amidoacetophenon nicht durch Reduktion des entsprechenden o-Nitrokondensationsprodukts hatte bilden lassen, wurde seine Darstellung durch direktes Aufeinanderwirken beider Komponenten unter Einwirkung 10% Natronlauge versucht.

Kondensation von o-Oxymethylbenzaldehyd mit o-Amidoacetophenon unter Einwirkung 10% Natronlauge.

6 g o-Amidoacetophenon und 6 g o-Oxymethylbenzaldehyd wurden in 20 ccm Alkohol, welche mit fast ebensoviel Wasser versetzt waren, aufgenommen

und mit 10% Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich nach kurzer Zeit dunkel, blieb aber klar, es wurde tüchtig durchgeschüttelt und dann längere Zeit stehen gelassen. Nach mehreren Tagen hatte sich ein dickes Öl abgeschieden, welches in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin und Wasser, mit tief gelber Farbe löslich war. Die gelben Lösungen zeigten ungemein stark färbende Eigenschaften. Auch in Salzsäure war das dicke Öl leicht löslich und konnte aus dieser Lösung durch Natronlauge wieder ausgeschieden werden. Trotz verschiedener Versuche liess sich aus dem dicken, braunen Öle kein festes Produkt abscheiden. — Ohne Zweifel übt hier die Amidogruppe einen Einfluss aus, wodurch das Eintreten der Reaktion verhindert wird. Um diesen Einfluss der Amidogruppe aufzuheben, wurde ein analoger Kondensationsversuch mit dem acetylierten o-Amidoacetophenon ausgeführt.

Kondensation von o-Oxymethylbenzaldehyd mit Acetyl-o-Amidoacetophenon unter Einwirkung 10% Natronlauge.

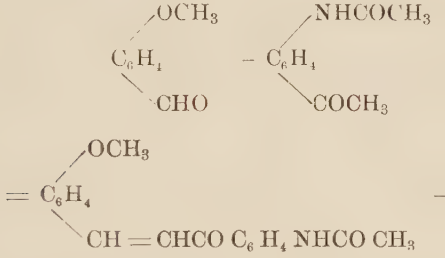
1,3 g o-Oxymethylbenzaldehyd wurden in 5 ccm Alkohol aufgenommen und dazu kam eine Lösung von 1,6 g Acetyl-o-Amidoacetophenon in 15 ccm Alkohol. Die Mischung beider Lösungen wurde nach Zusatz von etwa 10 ccm Wasser mit einigen Tropfen 10% Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich dunkelgelb, blieb aber klar; nach einigem Schütteln erstarrte plötzlich der ganze Kolbeninhalt zu einer hellgelben Masse, die sich durch einiges Stehen des Reaktionsgemisches noch vermehrte, so dass das Produkt in quantitativer Ausbeute entstand.

In Alkohol war dieses Produkt leicht löslich und bildete aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert schöne schwefelgelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 140° lag.

Analyse: I. 0,1532 g Substanz gaben 0,4101 g Kohlensäure und 0,0834 g Wasser; II. 0,2096 g Substanz gaben 8,8 ccm Stickstoff bei 14° und 769 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
73,22% C	73,06% C	—
5,76% H	6,04% H	—
4,75% N	—	4,99% N

Die Enstehung des acetylierten o-Amidokondensationsprodukts entspricht folgender Gleichung:



In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, war das Produkt leicht löslich, in Wasser aber unlöslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, löste es sich mit tief blauer Farbe, welche beim Zugeben von Wasser erst violett und dann hellgelb wurde.

Um festzustellen, ob beim direkten Aufeinanderwirken von o-Amidoacetophenon mit o-Oxymethylbenzaldehyd unter Einwirkung 10% Natronlauge das gewünschte o-Oxymethylbenzal-o-Amidoacetophenon überhaupt entstanden und die Reingewinnung dieses Produkts nur durch beigemengte Verunreinigungen nicht zustande gekommen war, wurde eine Probe des dicken, braunen Öls mit Essigsäureanhydrid erwärmt.

Hierbei entstand ein hellgelbes Produkt, welches, aus Alkohol umkrystallisiert, hellgelbe Nadeln bildete, die durch den Schmelzpunkt von 140° als o-Oxymethylbenzal-acetyl-o-Amidoacetophenon erkannt wurden. — Diese Reaktion lieferte den Beweis, dass beim Kondensieren von o-Amidoacetophenon und o-Oxymethylbenzaldehyd das o-Oxymethylbenzal-o-Amidoacetophenon entstanden war. Trotz verschiedener Versuche gelang es mir jedoch nicht, den reinen Körper von den nebenher gebildeten Schmieren zu isolieren.

Folgerungen.

1. Weder beim Kondensieren des Acetophenons noch der nitrierten Acetophenone mit o-Oxymethylbenzaldehyd lässt sich durch Einwirken von 1% Natronlauge ein entsprechendes Aldolprodukt erhalten.

2. Die Bildung von 1,5 Diketonen ist nicht nur von der Konzentration der Lauge, sondern auch von der Versuchstemperatur, bei welcher die Kondensation stattfindet, abhängig.

3. Da die Nitroketonkondensationsprodukte nur unter guter Kühlung zu erhalten sind, lassen sie sich nicht zu 1,5 Dinitrodiketonkondensationsprodukten kondensieren.

4. Der Versuch, das dem 1,5 o-Oxymethylbenzaldiacetophenon entsprechende 1,5 o-Oxymethylbenzaldiaceton durch Kondensation als reinen, einheitlichen Körper zu erhalten, gelingt nicht.

5. Durch Belichtenlassen einer Chloroformlösung des o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenons tritt die Umlagerung zu Indigblau ein. Da die Tendenz zur Bildung von o-Oxymethylbenzoesäure gering ist, kommt die Reaktion nur schwierig zustande.

6. Weder durch Reduktion des o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenons, noch durch direktes Kondensieren von o-Amidoacetophenon und o-Oxymethylbenzaldehyd mit 10% Natronlauge lässt sich das o-Oxymethylbenzal-o-Amidoacetophenon als analysenreiner Körper gewinnen.

Zusammenstellung der Resultate.

Kondensationsprodukte und ihre Derivate.

A. o-Oxymethylbenzalacetophenon.
   1. Phenylhydrazon.
   2. Dibromid.

B. Versuche zur Herstellung eines Aldolprodukts mit o-Oxymethylbenzaldehyd und Acetophenon.

C. o-Oxymethylbenzaldiacetophenon.

D. o-Oxymethylbenzalaceton.
   1. Phenylhydrazon.
   2. Oxim.
   3. Dibromid.

E. Diorthooxymethyldibenzalaceton.
   1. Phenylhydrazon.
   2. Tetrabromid.

F. o-Oxymethylbenzaldiaceton.

G. o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenon.
   1. Phenylhydrazon.
   2. Oxim.
   3. Dibromid.

H. Versuche zur Darstellung aldolartiger Produkte mit dem o-, m-, p-Nitroacetophenon und o-Oxymethylbenzaldehyd.

I. o-Oxymethylbenz l-m-Nitroacetophenon.
   1. Phenylhydrazon.
   2. Dibromid.

K. o-Oxymethylbenzal-p-Nitroacetophenon.
   1. Phenylhydrazon.
   2. Dibromid.

L. Versuche zur Darstellung von Dinitrodiketonen mit o-, m-, p-Nitroacetophenon und o-Oxymethylbenzaldehyd.

M. Umlagerung des o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenons zu Indigblau.

N. Reduktionsversuche mit dem o-Oxymethylbenzal-o-Nitroacetophenon.

O. o-Oxymethylbenzal-acetyl-o-Amidoacetophenon.